

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04074593 A**

(43) Date of publication of application: **09.03.92**

(51) Int. Cl. **C02F 1/72**
C02F 1/461

(21) Application number: **02121666**

(22) Date of filing: **11.05.90**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **TSUZUKI HIROHIKO**
OHARA YOSHIYA

(54) **TREATMENT OF WASTE SOLUTION
CONTAINING OXIDIZABLE SUBSTANCE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To easily remove a component having a high COD value by subjecting the oxidizable substance in a waste silver halide photographic processing solution to oxidative decomposition by hydrogen peroxide and a catalyst and subsequently electrolyzing the obtained treated water.

CONSTITUTION: The pH of waste water containing an oxidizable substance such as a waste silver halide photographic processing solution is pref. adjusted to about 2 - 5 by a mineral acid. Next, iron or an iron compound, pref., a copper coated iron powder is added to the waste water as a catalyst and, if necessary, the

temp. of the waste water is heated to about 30°C or higher to add a defoaming agent to the waste water. Next, hydrogen peroxide is continuously added to the waste water to advance oxidative decomposition reaction. After stirring for a definite time, an alkali agent is added to adjust the pH of the waste water to about 6 or more. As the alkali agent, caustic soda, slaked lime or a mixture of them is used and, pref., slaked lime is added in a milky state not only to improve treatment efficiency but also to fasten flocculation. After stirring for a definite time, a polymer flocculant, for example, polyacrylamide is added to perform flocculation and stirring is stopped to carry out filtering separation after sedimentation. Thereafter, a filtrate is subjected to electrolytic oxidation.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-74593

⑮ Int.Cl.⁵

C 02 F

1/72
1/461

識別記号

Z

庁内整理番号

6816-4D

⑬ 公開 平成4年(1992)3月9日

6816-4D C 02 F 1/46 1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 13 頁)

⑭ 発明の名称 被酸化性物質含有廃液の処理方法

⑯ 特 願 平2-121666

⑰ 出 願 平2(1990)5月11日

⑱ 発 明 者 都 築 博 彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑲ 発 明 者 大 原 佳 也 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称 被酸化性物質含有廃液の処理
方法

2. 特許請求の範囲

(1) 被酸化性物質を含有した廃液を過酸化水素
と触媒としての金属もしくは金属化合物とを組合
せて作用させることによって該被酸化性物質を酸
化分解し(第1工程)、その後得られた処理水を
電気分解する(第2工程)ことを特徴とする廃液
の処理方法。

(2) 廃液が臭化物イオンあるいはヨウ化物イオ
ンを含む廃液である特許請求の範囲第1項記載の
方法。

(3) 廃液がハロゲン化銀写真処理廃液である特
許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は被酸化性物質含有廃液、特に臭化物イ
オンあるいはヨウ化物イオンを含有する廃液、例
えば現像液や定着液などの写真廃液中の被酸化性

物質を酸化分解して浄化し、その高いCOD値
(化学的酸素要求量)を有する成分を容易に除去
することができる新規な処理方法を提供するもの
である。

(従来の技術)

液状廃棄物(廃液)の投棄に当っては、有害重
金属、pH、酸素消費量等種々の環境汚染要因に
ついて一定基準を満たして安全であることが確認
されていなければならない。

従来、大規模な(たとえば1日当り数トン以上
の排出量)液状産業廃棄物に関しては、効果的な
種々の無害化手段が実施されており、余り問題は
ないが、小規模の廃液に関しては、大がかりな設
備化は困難を伴う一方、下水へ投棄するには、下
水道法の許容する要件を満たしていない場合が多
い。例えば、中小の印刷製版、写真処理、金属加
工メッキ、食品加工などの工場から排出される廃
液には、これに相当するものが多い。これら小規
模廃液の無害化に関しては、種々の方法が提案あ
るいは実施されている。例えばCOD(酸素消費

量をCOD（化学的酸素消費量）で代表させる。）を低減させるためには電解酸化法、塩素、次亜塩素酸塩、オゾンなどによる化学的酸化法、特に過酸化水素と金属または金属化合物を用いる方法、活性炭、無機吸着剤、有機高分子材料による吸着除去法、廃液を加熱蒸発させる蒸発法、散水ろ床法をはじめ、活性汚泥処理を簡易化した種々の小型生分解法、廃液を再利用可能な濃厚液と廃棄可能な希薄液に分ける逆浸透法や透析法などが実施されている。

（発明が解決しようとする課題）

これらの諸方法は、CODの低減には有効なもの、有害金属の除去には有効なもの、濃厚液には通しているが希薄液には通さないもの、あるいはその逆のものなどがある。しかし、廃液中の環境汚染要因が複数であって複雑な場合（これが通常一般の姿である）には、いずれの方法も十分満足なレベルまで廃液を無害化することが困難である。このような廃液の一例としてはハロゲン化銀写真感光材料処理廃液が挙げられる。この廃液は写真

- 3 -

活性炭カラムの寿命が短いこと、交換頻度が高くなり交換の手間がかかることなどが問題となっていた。

一方、ハロゲン化銀写真処理廃液に対して従来の電解酸化処理法（例えば特開昭63-116796号）に①被酸化性物質を多量に含む廃液については酸化分解するに際し、大量の電流を必要とするため設備費が高く処理時間が長い。②芳香族環を持つ化合物など高分子化し易い物質を含む廃液が電極を汚染するなどの問題点があった。

また、化学酸化法では、第一鉄塩と過酸化水素との混合液は古くからFenton試薬（(Trans Faraday Soc., 47, 462(1951年)、同47, 591(1951年)にその報告がある。))という強力な酸化剤として知られている。

またその改良法として銅イオンと第1鉄イオンを触媒として酸化分解反応を促進させる方法（例えば特開昭55-33976号）も提案されている。

さらに、被酸化性物質含有排水のpHを調整し

処理工程で排出される現像廃液、定着廃液、漂白廃液又は漂白定着廃液あるいは他の液浴からの廃液を含んでおり、有機、無機のCOD寄与成分、銅、鉄などの重金属化合物、高濃度の塩類、特に多くの臭化物イオンやヨウ化物イオンを含んでおり、環境汚染要因には、COD、BOD、重金属、場合によりpH、フェノール類などがある。したがってその無害化処理はそれぞれの面から有効な手段でなければならないので困難な問題である。

それに対する一つの解としては蒸発法が挙げられる。すなわち廃液を蒸発させて処理し易い濃厚廃液とか固型スラッジ残渣の形にしてしまうと環境中へ液状で排出するものがなくなるので前記した種々の水質汚染要因の問題は解消する。しかし新たな問題として悪臭、有毒等の空気汚染が生じる。したがって蒸発気体を再凝縮させて、液体として回収させるという対策も考えられるが、この凝縮液のCODが新たな環境汚染因子となる。

また廃液の蒸発凝縮液を活性炭で処理する方法が知られているが、多くの写真処理廃液の場合、

- 4 -

た後、触媒として銅被膜鉄粉を添加して攪拌した後、過酸化水素を連続的に加えて酸化分解を行い、反応終了後アルカリ剤を加えてpH8以上として沈殿物をつくり濾過分離する方法（例えば特開昭58-51982号）も知られている。

しかし、臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンを含有している場合、特に臭化物イオン濃度が0.1mmole/l以上あるいはヨウ化物イオン濃度が0.01mmole/l以上含む被酸化性物質含有廃液をFenton酸化すると、臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンがOHラジカルの酸化反応を阻害し充分な酸化分解が行えないことが問題となる。

本発明は以上の問題点を効果的に解決する新たな方法を提供することを目的としている。

すなわち本発明は第1に、前記したような廃液の水質及び空気の両面にわたって環境汚染のない有効な無害化手段を確立することを目的とする。

また本発明は第2に排出量が中小規模で含有成分の種類が多く、かつ、濃厚な廃液に適した安価、簡易、確実な除害手段を提供することを目的とす

- 6 -

る。

さらに本発明は第3に高分子化し電極等を汚染しやすい物質を含有した廃液に対して有効な除害手段を提供することを目的とする。

さらに本発明は第4にCODが高く、重金属を含む廃液に有効な除害手段を提供することを目的とする。

さらに本発明は第5に上記のような廃液の無害化処理時間を短縮するとともに処理を完全に行わせる方法を提供することを目的とする。

さらにまた、本発明は臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンを含む完全に処理する方法を提供することを目的とする。

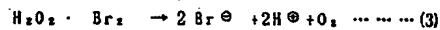
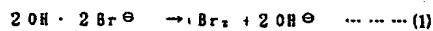
とりわけ本発明は写真処理廃液に対して上記した諸目的が特に有効に達せられる方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは種々の検討を行った結果、以下の手段を用いることにより、本発明の目的が効果的に達成できることを見出した。

- 7 -

過酸化水素と金属あるいは金属化合物による酸化は臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンを含む廃水では、臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンが下記のように反応する。



上記(1)~(4)の反応が連続的に生じることで、過酸化水素と臭化物イオンおよびヨウ化物イオンが触媒的に消費する。すなわち廃液中被酸化物の酸化を Br^- および I^- イオンが阻害することになる。このような阻害は臭化物イオンとして0.05 mM/ℓ以上、特に0.1 mM/ℓ、ヨウ化物イオンとして0.005 mM/ℓ以上、特に0.01 mM/ℓ以上のときに大きく、このような廃液に対して本発明の方法は特に有効である。

このため、臭化物イオンおよびヨウ化物イオンが排水中にない場合に比して、排水の処理効率は低下する。特に芳香族環や飽和アルキル基を有す

- 9 -

すなわち、被酸化性物質を含有した廃液を過酸化水素と触媒としての金属もしくは金属化合物とを組合せて作用させることによって該被酸化性物質を酸化分解(第1工程)し、その後得られた処理水を電気分解する(第2工程)ことを特徴とする廃液の処理方法である。

また、廃液が臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンを含む廃液により有効である。

また、廃液がハロゲン化銀写真処理廃液である場合にもより有効である。

本発明についてさらに詳述する。

ここでいう過酸化水素と金属あるいは金属化合物による酸化とは、過酸化水素を金属(例えば、Fe、Cu、Ni)あるいは金属(例えば、Fe、Cu、Ni)化合物触媒のもとOHラジカルとし、被酸化性物質を酸化する反応であり、好ましくは鉄あるいは鉄化合物と過酸化水素の組み合わせによるFenton酸化であり、さらに好ましくは特開昭58-51982号による銅被覆鉄粉と過酸化水素を用いる酸化(以下、鉄粉法とする)である。

- 8 -

る物質は完全に分解せず分解中間体として残存する。しかし、この分解中間体は電解酸化を受け易い形となっているとともに、電極を汚染しにくくなっていることがわかった。電解酸化のみでは電極が汚染され電流効率の低下を導くばかりではなく、長時間の反応を必要とする。しかし、ここであげた2段階の反応を行うことで短時間に効率よく極めて清澄な処理水を得ることができる。

次に、本発明の処理工程について説明する。

まず第1工程を以下に示す。

- (1) 被酸化性物質含有排水を硫酸を用いて好ましくはpH2~5、より好ましくは2~3に調整する。
- (2) 次に、鉄あるいは鉄化合物、好ましくは銅被覆鉄粉を加える。この際、必要あれば液温を30℃以上に加温して消泡剤を加える。
- (3) 次に、過酸化水素を連続的に添加し、酸化分解反応を進行させる。
- (4) 一定時間攪拌後、アルカリ剤を加えてpH6以上とする。アルカリ剤としては苛性ソーダ又

- 10 -

は消石灰或いはその混合液、好ましくは消石灰をミルク状にして加えるのが処理効率を良くし凝集を速める。

- (5) 一定時間攪拌後、高分子凝集剤（例えば、ポリアクリルアミド）を添加して凝集させ、攪拌を停止して沈殿後濾過分離を行なう。

その後、第2工程として以下を行う。

- (6) 濾過液を以下の条件で電解酸化する。

本発明方法において電極としては陽極酸化を連続的に行っても消耗しない貴な電極なら特に制限なく使用できる。廃液中には、現像主薬やアルコール類のような還元性の強い有機化合物が含まれている場合、酸化されにくい十分に貴な極が好ましい。具体的には二酸化鉛、白金、白金イリジウム、二酸化イリジウムなどでチタン基材の表面を被ったもの（例えば、商品名エクセロード、日本カーリット社製）が好ましい。これらの陽極は高電圧をかけることができ、アルコール、アルデヒド、カルボン酸などを効率よく電解酸化できる。

1電極対あたり2～10V、好ましくは2～8V

- 11 -

物などを添加しても良い。

- (7) 以上の処理完了後、濾過分離あるいは活性炭処理を行っても良い。

本発明方法を適用しうる廃液は写真処理の廃液、電解メッキなどの廃液その他種々の導電性のある産業廃液が考えられるがとりわけ、詳細な理由は不明であるが写真処理廃液に好適な方法である。

以下に写真処理廃液について説明する。

写真処理廃液は写真処理液成分を主成分としている。また写真処理廃液には、そのほか写真処理過程で生成した現像主薬の酸化体、硫酸塩、ハライドなどの反応生成物や、感光材料から溶け出した微量のゼラチン、界面活性剤などの成分が含まれている。

写真処理液はカラー処理、黑白処理液、製版作業に伴う減液液、現像処理タンク洗浄液などがあり、また写真処理液は現像液、定着液、漂白液、画像安定化液などから成る。

多くのカラーペーパー用現像液はカラー現像主薬、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩、炭酸塩、

- 13 -

の電圧を使用する。一方陰極としては電解停止中に腐蝕を起さないよう耐蝕性と通電性を持つものなら何でも良いが、ステンレス板（又は棒）が最も好適である。もちろん各種の炭素電極や種々の金属電極も使用できる。陽・陰極対はそれぞれの電極板を1枚ずつ適当間隔で相対させたり、あるいは陽極を中に両側から陰極板を挟むあるいは陰極を中に両側から陽極で挟むようなサンドイッチ型の対など適宜な構造がとられる。ここで電極の形状は線状、板状、網状、布状、球状などいずれの形状でも良いが、電極の表面積が大きいものほど好ましい。電解槽は連続式、回分式のいずれでも反応に必要な充分な時間、濾過分離液が滞在すれば良い。また、電解槽内の攪拌は電極を回転させるもの、電解による発生気体で行うもの、気体を吹き込むもの、回転板あるいは棒で液を動かすもの、ポンプあるいは重力を用いて液を動かすものなど充分液が電極表面で動くものであればいずれのものでも良い。

さらに電解触媒として、金属あるいは金属化合

- 12 -

硬水軟化剤などと共にアルキレングリコール類やベンジルアルコール類を含んでいる。一方カラーネガ用現像液、カラーポジ用現像液、一部のカラーペーパー用現像液は、これらのアルコール類を含んでいない。本発明方法は、これらアルコール類を含まないか、あるいは含んでも1重量%以下の廃液に対して高い電流効率の維持又は低いCODレベルまでの酸化能を発揮するので、従来方法に比較して一段と有利である。

カラー現像液は、通常、芳香族第一級アミンカラー現像主薬を含有する。それは主にp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例はN、N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン、2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン、N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリンである。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩である。該芳

- 14 -

香族第一級アミン現像主薬の含有量は現像液 1 ℓ 当たり約 0.5 g ～ 約 10 g の範囲である。

カラー現像液中には、保恒剤として種々のヒドロキシルアミン類を含んでいる。ヒドロキシルアミン類は置換又は無置換いずれも用いられる、置換体の場合はヒドロキシルアミン類の窒素原子が低級アルキル基によって置換されているもの、とくに 2 個のアルキル基（例えば炭素数 1 ～ 3）によって置換されたヒドロキシルアミン類である。ヒドロキシルアミン類の含有量はカラー現像液 1 ℓ 当たり 0 ～ 5 g である。

また黑白現像液中には、1-フェニル-3-ビラゾリドン、1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ビラゾリドン、N-メチル-p-アミノフェノール及びその硫酸塩、ヒドロキノン及びそのスルホン酸塩などが含まれている。

カラー及び黑白現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル

- 15 -

これらの緩衝剤が多く用いられる。該緩衝剤の現像液への添加量は通常 0.1 モル/ℓ ～ 1 モル/ℓ である。

その他、現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、あるいは現像液の安定性向上のために添加される、各種キレート剤が含まれる。その代表例はニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、トランスシクロヘキサジアミン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸などである。これらのキレート剤は必要に応じて 2 種以上併用されることもある。

現像液は、各種の現像促進剤を含有する。現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4 級アンモニウム塩

- 17 -

亜硫酸付加物を含有するのが普通で、これらの含有量は 0 g ～ 5 g/ℓ である。その他保恒剤として、カラー及び黑白現像液には N, N-ジアルキル置換ヒドロキシルアミンとトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンの組合せも用いられる。カラー及び黑白現像液は、pH 9 ～ 12 である。上記 pH を保持するためには、各種緩衝剤が用いられる。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシアニソ香酸塩、グリシン塩、N, N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロシアンメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシアニソ香酸塩は、溶解性や pH 9.0 以上の高 pH 領域での緩衝能に優れ、現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、

- 16 -

類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、1-フェニル-3-ビラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、チオン型化合物、イミダゾール類等である。

また、現像液中には、カブリ防止の目的で、臭素イオンを含有することが多いが、塩化銀を主体とする感光材料に対しては臭素イオンを含まない現像液を用いることもある。その他、無機カブリ防止剤として NaCl や KCl などの塩素イオンを与える化合物を含有していてもよい。また必要に応じて各種有機カブリ防止剤を含有していてもよい。有機カブリ防止剤としては、例えば、アデニン類、ベンズイミダゾール類、ベンズトリアゾール類及びテトラゾール類を含有していてもよい。これらのカブリ防止剤の含有量は現像液 1 ℓ 当たり 0.010 g ～ 2 g である。これらのカブリ防止剤は処理中に感光材料中から溶出し、現像液中に蓄積するものも含まれる。

また、必要に応じて、アルキルホスホン酸、アリールホスホン酸、脂肪酸カルボン酸、芳香酸カ

- 18 -

ルボン酸等の各種界面活性剤を含有していてもよい。

写真処理において、現像の後に通常漂白処理され、漂白処理は定着処理と同時に一浴漂白定着（ブリックス）で行なわれることもある。このような処理廃液にも本発明方法を適用できる。漂白液には、酸化剤として鉄（Ⅲ）又は $\text{Ce}（Ⅲ）$ のEDTA、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロトリ酢酸、1, 3-ジアミノ-プロパン四酢酸塩、ホスホノカルボン酸塩のほか過硫酸塩、キノン類などが含まれている。そのほか、臭化アルカリ、臭化アンモニウムなどの再ハロゲン化剤、硼酸塩類、炭酸塩類、硝酸塩類を適宜含有する場合もある。定着液や漂白定着液にはチオ硫酸塩（ナトリウム塩、アンモニウム塩）、酢酸塩、ホウ酸塩、アンモニウム又はカリ明ばん亜硫酸塩などを含有していてもよい。

本発明の方法を実施するにあたっては、長期的に安定に作業が行えるように、廃液中に必要に応じて既知の防ばい剤、防菌剤を使用することがで

- 19 -

液を集めて処理し、水洗水はそのまま流す。②向流多段の節水型水洗や安定化浴に水洗を兼ねさせる方式をとっている場合は各排出液を全部混合して処理できる。

Ⅲ) 事務所、店頭：マイクル1200（商品名、富士写真フィルム社製）のようなマイクロフィルム用プリンタープロセッサやリーダープリンターを使用してドキュメンテーションを行っている事務所、製図等から図面コピーをプリンタプロセッサで行っている設計事務所、カラーコピーを作成したり、即席プリントの店頭写真撮影を行っている店頭のプロセッサ等々からの排出液。

Ⅳ) そのほか、食品加工、金属メッキ、その他廃液量が比較的少なくその内容物が種々の環境汚染因子を含んでいるか、及び／又は濃厚で、かつ、低沸点のCOD寄与成分を含んでいる排出液。

（発明の効果）

また本発明方法はエネルギーを有効利用してお

- 21 -

きる。

本発明方法により、写真処理廃液を処理する場合電解酸化という手段の性質上いわゆるミニラボと呼ばれる小規模の現像所、オフィスドキュメンテーションの場でのマイクロフィルムの処理、印刷、製版所、カラーコピーなどのような小規模の写真処理場において実施するのに適している。

すなわち本発明方法は次のような廃液に適用できる。

i) 印刷製版工場：黒白・カラー現像液、定着液、漂白液、エッチング液、減液液、絵の具類、インク類、有機溶剤類、タンククリーニング液など種々の排出液。

これらを一括処理できる。

ii) カラー現像所：黒白・カラー現像液、定着液、漂白液、漂白定着液、画像安定浴、その他の処理浴の排出液。

とりわけ、いわゆるミニラボとかサテライトラボといわれる小規模ラボには好適である。

好ましい実施態様は①上記の各浴からの排出

- 20 -

り、中小規模の廃液を安価、簡易、確実に処理できる方法として極めて優れる。

本発明方法は他の従来の廃液処理手段として代表的な微生物分解法と比較して手間がかからず、したがって自動化しやすいという特徴がある。

さらに本発明方法は臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンの存在に影響されず、廃液を完全に処理できる。

本発明の方法の如く、電解処理の前に酸化剤による処理を行っているため銀などの重金属を予め効果的に回収することができると共に、電極の汚染を著しく抑えることができるため管理が簡単になるという利点もある。

（実施例）

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例 1

市販の撮影済み多層カラーネガフィルム SHG-100、SHG-200、SHG-400、SHG-1600、REALA（以上商品名、富

- 22 -

士写真フィルム社製)、GOLD-100、GOLD-200、GOLD-400、GOLD-1600、エクター25、エクター125、エクター1000(以上商品名、イーストマンコダック社製)、GX-100、GX-200、GX-400、GX-3200、GXⅡ-100、GX-100M(以上商品名、コニカ製)をとくに区別することなく、各種取り混ぜて順次ミニラボ用のフィルムプロセッサFPP900AL(商品名、富士写真フィルム社製)で処理液としてカラーネガ用現像処理剤CN-16Q(以上商品名、富士写真フィルム社製)を用いて処理し、このときのオーバーフロー液をカラーネガ処理廃液とした。また、市販のカラーペーパー(フジカラーペーパーSUPER、FA、富士写真フィルム社製)にカラーネガからプリント焼き付けを行って、フジミニラボチャンピオンFA-170のプリンタープロセッサPPI800B(以上商品名、富士写真フィルム社製)で、処理液としてカラーペーパー用処理剤CP-43FA(以上商品名、富士

- 23 -

写真フィルム社製)を用いて処理し、このときのオーバーフロー液をペーパー処理廃液とした。

ネガ系廃液およびペーパー系廃液を1:1に混合し3倍に希釈したものを原水として処理した。第1工程として原水400mlをビーカーにとり、これに硫酸を添加してpH2とした後、充分な攪拌をしながらコーチロン(銅被覆鉄粉、和光純薬より市販)1.6gを添加した。次に35%過酸化水素水を30mlで添加後、引続き20分間攪拌した。その後消石灰を添加してpH7とし、15分間攪拌後凝集剤を添加して凝集分離した後、これを濾過した濾液を第2工程処理した。

第2工程において電極対は、陽極に二酸化鉛電極(LD400型、日本カーリット社製)を使用し、陰極にはステンレス(SUS316)板を陽極を挟み形にとりつけた。電解槽は強く攪拌しつつ反応させた。このとき、電力は3V、1.0Aである。このようにして廃液処理を行った結果は次表の通りであった。比較例1として前述の第1工程のみを行なった。ただし過酸化水素量を30ml

- 24 -

から40mlと変更した以外は本発明の第1工程と同様に行なった。また比較例2としては前述の第2工程のみを行った場合をあげる。

第 1 表

	原 水	本 発 明	比較例 1 第 1 工程のみ	比較例 2 第 2 工程のみ
COD	10,000ppm	400ppm	1,700ppm	400ppm
COD除去率	—	96%	83%	96%
反応時間	—	3時間	1時間	8時間
残留 Ag	1,000ppm	0ppm	0ppm	0ppm
残留 Fe	7,000ppm	0ppm	10ppm	0ppm
反応時臭気	—	初期の臭気	同左	長時間にわたり臭気
反応時沈殿	—	なし	なし	大量に発生
電極の汚染	—	なし	—	陽極、沈殿の付着あり
	—	なし	—	Ag, Fe の付着あり

- 25 -

—637—

- 26 -

以上の結果から、従来法に比して本発明方法は
COD除去法、反応時間、残留金属、電極の汚染
いずれの点でも有利となっていることがわかる。

実施例 2

市販の撮影済み多層カラーネガフィルム SH
G-100、SHG-200、SHG-400、
SHG-1600、REALA（以上商品名、富
士写真フィルム社製）、GOLD-100、GO
LD-200、GOLD-400、GOLD-1
600、エクター25、エクター125、エク
ター1000（以上商品名、イーストマンコダッ
ク社製）、GX-100、GX-200、GX-
400、GX-3200、GXⅡ-100、GX
-100M（以上商品名、コニカ製）をとくに
区別することなく、各種取り混ぜて順次ミニラ
ボ用のフィルムプロセッサーフP350（以上商品
名、富士写真フィルム社製）で処理液としてカラ
ーネガ用現像処理剤CN-16Q（以上商品名、
富士写真フィルム社製）を用いて処理し、この
ときのオーバーフロー液をカラーネガ処理廃液とし

た。また、市販のカラーペーパー（フジカラーペ
ーパーSUPER HG、富士写真フィルム社製）
にカラーネガからプリント焼き付けを行って、フ
ジミニラボチャンピオン23Sのプリンタープロ
セッサPP600（以上商品名、富士写真フィル
ム社製）で、処理液としてカラーペーパー用処理
剤CP-25Q（以上商品名、富士写真フィルム
社製）を用いて処理し、このときのオーバーフロ
ー液をペーパー処理廃液とした。

ネガ系廃液およびペーパー系廃液を1:1に混
合し2.8倍に希釈したものを原水として実施例
1の方法で処理した。結果が第2表である。

- 27 -

- 28 -

第 1 表

	比較例 1		比較例 2	
	第 1 工程のみ		第 2 工程のみ	
原 水	400ppm	2,200ppm	400ppm	400ppm
COD	10,000ppm	78%	96%	96%
COD除去率	—	—	—	—
反応時間	4時間	1時間	8時間	8時間
残留金属	0ppm	0ppm	0ppm	0ppm
反応時臭気	初期臭気50x 臭	同左	なし	長時間におよびH ₂ S臭
反応時沈殿	なし	なし	なし	大量に発生
電極の汚染	なし	なし	なし	ター、花壇の付着あり
	なし	なし	なし	Ag, Fe の付着あり

この結果から、実施例 1 に比して第 1 工程での
COD除去率が悪く第 2 工程の反応時間が長くな
っていることがわかる。これはペーパーのハロゲ
ン化銀が実施例 1 では塩化銀であるのに対し実施
例 2 では塩臭化銀であり、廃液中の臭素濃度が高
く、OHラジカル酸化の阻害反応の割合が増すた
めである。しかし、実施例 1 の割合と同様に本発
明は比較例に比して廃液無害化に有効であること
がわかる。

実施例 3

市販の撮影済み黑白ネガフィルム ネオパン S
S、ネオパン 400 PRESTO、ネオパン 1600
SUPER PRESTO（以上商品名、富士写真フィルム社
製）をとくに区別することなく、各種取り混ぜて
順次現像液フジドールと定着液フジフィックス
（以上商品名、富士写真フィルム社製）を用いて
処理した廃液を50ccと、市販の黑白ペーパー
（フジプロ WP 富士写真フィルム社製）にネガか
らプリント焼き付けを行って現像液コレクトール
と定着液フジフィックス（以上商品名、富士写真

- 29 -

- 638 -

- 30 -

フィルム社製)を用いて処理した廃液を50mlと医療用X線感材、MI-SFおよびMI-SF II(以上商品名、富士写真フィルム社製)を現像液RD-3と定着液Fuji-F(以上商品名、富士写真フィルム社製)で処理したときの廃液を100mlおよび印刷用感材システム 富士GRADRIXシステムの現像液GR-Dと定着液GR-F(以上商品名、富士写真フィルム社製)の廃液を100mlとを混合し、300mlとしこれを5倍希釈し原水として実施例1の方法で処理した結果が第3表である。

第 3 表

	比較例 1	比較例 2
	第 1 工程のみ	第 2 工程のみ
COD	1,200ppm	20ppm
COD除去率	88%	98%
反応時間	1時間	6時間
電極の汚染	なし	ナ、ナ、ナの付着あり
汚染	なし	Agの付着あり

- 3 1 -

- 3 2 -

以上の結果から従来法に比して、本発明はCOD除去率、反応時間、電極の汚染いずれの点でも有利となっていることがわかる。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

手 続 補 正 書

平成 2 年 7 月 12 日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成 2 年特願第 1 2 1 6 6 6 号
2. 発明の名称 被酸化性物質含有廃液の処理方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社
 代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 富士写真744株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537

方 式 審 査



- 3 3 -

- 639 -

手続補正書

平成 2 年 8 月 27 日

特許庁長官 殿



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 第 5 頁 12 行目の

「Trane」を

「Trans」

と補正する。

2) 第 5 頁 13 行目の

「47. 462」を

「47. 462」

と補正する。

3) 第 5 頁 13 行目の

「47. 591」を

「47. 591」

と補正する。

1. 事件の表示 平成 2 年特願第 121666 号

2. 発明の名称 被酸化性物質含有廃液の処理方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所

神奈川県南足柄市中沼 210 番地

名 称 (520)

富士写真フイルム株式会社

代表者

大 西 寛



連絡先 〒106 東京都港区西麻布 2 丁目 26 番 30 号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

方式
審査



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 第 8 頁を別紙-1 の通り補正する。

2) 第 22 頁 18 行目から 19 行目の

「SHG-100、」を

「フジカラー SUPER HG (以下

SHG-) 100、」

と補正する。

3) 第 23 頁 1 行目の

「GOLD-100、」を

「コダカラー GOLD (以下 GOLD-) 100、」

と補正する。

4) 第 23 頁 5 行目の

「GX-100、」を

「コニカラー GX (以下 GX-) 100、」

と補正する。

5) 第 23 頁 6 行目の

「GX II-100」を

「コニカラー GX II (以下 GX II-) 100、」

と補正する。

6) 第 31 頁 7 行目の

「GR-D」を

「GR-DI」

と補正する。

7) 第 31 頁 7 行目の

「GR-F」を

「GR-FI」

と補正する。

以上

別紙-1

すなわち、本発明は被酸化性物質を含有した廃液を過酸化水素と触媒としての金属もしくは金属化合物とを組合せて作用させることによって該被酸化性物質を酸化分解（第1工程）し、その後得られた処理水を電気分解する（第2工程）ことを特徴とする廃液の処理方法である。

また、本発明は臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンを含む廃液に有効である。

また、本発明はハロゲン化銀写真処理廃液に対して特に有効である。

本発明についてさらに詳述する。

ここでいう過酸化水素と金属あるいは金属化合物による酸化とは、過酸化水素を金属（例えば、Fe、Cu、Ni）あるいは金属（例えば、Fe、Cu、Ni）化合物触媒のもとOHラジカルとし、被酸化性物質と酸化する反応であり、好ましくは鉄あるいは鉄化合物と過酸化水素の組み合わせによるFenton酸化であり、さらに好ましくは特開昭58-51982号による銅被覆鉄粉と過酸化

- 1 -

手続補正書

平成3年 6月 10日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示 平成2年特願第121666号
2. 発明の名称 被酸化性物質含有廃液の処理方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520) 富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (3406)2537

方 式 査 市 川



水素を用いる酸化（以下、鉄粉法とする）である。

- 2 -

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

- 1) 第8頁11行目の

「被酸化性物質」の後に

「（例えば、5-スルホサリチル酸、芳香族第一級アミン、EDTA、1,3-プロピレンジアミン四酢酸の如きキレート剤、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、ピラゾリドン化合物又はハイドロキノンなど）」

を挿入する。

- 2) 第9頁9～10行目の

「過酸化水素と臭化物イオンおよびヨウ化物イオンが」を

「臭化物イオンあるいはヨウ化物イオンによって過酸化水素が」

と補正する。

- 3) 第10頁1行目の

「る物質」の後に

「（例えば、5-スルホサリチル酸、芳香族第1級アミン、EDTAや1,3-プロピレンジアミン四酢酸など）」

を挿入する。

4) 第10頁8行目の

「得ることができる。」の後に別紙1全文を挿入する。

5) 第12頁14行目の

「れば良い。」の後に

「電解時間は、本発明の前処理を行うことで半分以下に短縮することができる。0.5～6時間、好ましくは0.5～5時間で充分である。」

を挿入する。

6) 第10頁18行目の

「進行させる。」の後に

「反応時間としては0.2～2時間が適当であり、0.6～1.5時間でも充分である。」

を挿入する。

- 2 -

を挿入する。

11) 第32頁第3表中、CODの比較例2の欄の「20ppm」を
「200ppm」

と補正する。

12) 第32頁第3表中、COD除去率の本発明の欄の「98%」を
「99%」

と補正する。

7) 第24頁12行目の

「第2工程処理した。」の後に

「尚、ろ過までを含んだ第一工程時間は1時間であった。」

を挿入する。

8) 第24頁4行目の

「処理した。」の後に

「尚、この原水の臭素イオンは5mmol/lであり、ヨウ素イオンは0.1mmol/lであった。」

を挿入する。

9) 第28頁11行目の

「原水」の後に

「（臭素イオン90mmol/l、ヨウ素イオン0.1mmol/l）」

を挿入する。

10) 第31頁9行目の

「原水」の後に

「（臭素イオン50mmol/l、ヨウ素イオン0.2mmol/l）」

- 3 -

別紙1

「金属あるいは金属化合物は5mg/l～50g/lで使用することができ、0.1～20g/lが好ましく、0.2～10g/lが更に好ましい。過酸化水素は、COD値に対して0.3当量～3当量；好ましくは0.5～2当量で使用する。」

手続補正書

平成3年10月22日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第121666号

2. 発明の名称

被酸化性物質含有廃液の処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 寛

連絡先 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社

電話 (4063)2537

4. 補正命令の日付 平成3年10月15日 (発送日)

5. 補正の対象 平成3年6月10日付提出の手続補正書の「補正の内容」の欄

6. 補正の内容

平成3年6月10日付提出の手続補正書の「補正の内容」の欄 1) を下記の通り補正する。

1) 第8頁16行目の

「被酸化性物質」の後に

「(例えば、5-スルホサリチル酸、芳香族第一級アミン、EDTA、1,3-プロピレンジアミン四酢酸の如きキレート剤、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、ピラゾリドン化合物又はハイドロキノンなど)」

を挿入する。

